



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 39 903 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 100 39 903.7
㉔ Anmeldetag: 16. 8. 2000
㉕ Offenlegungstag: 28. 2. 2002

⑤① Int. Cl.⁷:
C 07 D 407/14

C 07 D 413/14
C 07 D 417/14
C 07 D 471/04
C 07 D 487/04
C 07 D 487/14
G 02 B 5/23
G 02 F 1/01
G 02 F 3/02
G 11 B 7/24
C 09 K 9/00
C 07 F 15/02

DE 100 39 903 A 1

// C09K 11/06, C09B 69/00, G09F 9/30

⑦① Anmelder:
Gütlich, Philipp, Prof. Dr. Dipl.-Chem., 64380
Roßdorf, DE

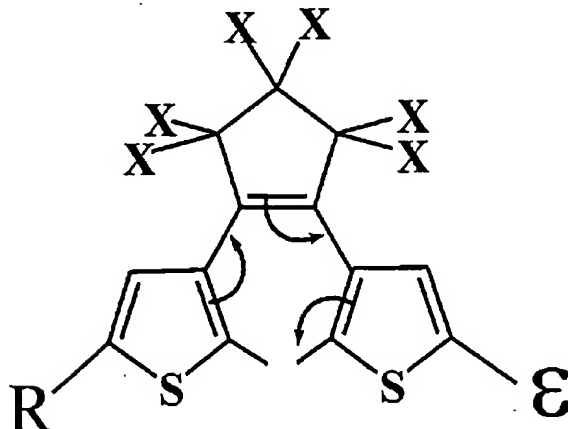
⑦② Erfinder:
Gütlich, Philipp, Prof.(Univ.) Dr., 64380 Roßdorf, DE;
Lapouyade, René, Dr., Gradignan, FR; Garcia, Yann,
Dr., Fargues St. Hilaire, FR; Ksenofontov, Vadim, Dr.,
55296 Gau-Bischofsheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Neue Koordinationsverbindungen mit bis(thien-3-yl)perfluorocyclopenten, zur Nutzung als optomagnetische, photochrome molekulare Schalter bei Raumtemperatur

⑤⑦ Die Erfindung betrifft Koordinationsverbindungen auf der Basis von bis(thien-3-yl)perfluorocyclopenten zur Nutzung als optomagnetische, photochrome molekulare Schalter.
Die Koordinationsverbindungen sind auf der Basis von bis(thien-3-yl)perfluorocyclopenten, wobei die Übergangsmetalle eine teilweise besetzte d-Schale mit 4 bis 8 d-Elektronen sowie photochrome Liganden haben, die mit Stickstoff-Heterozyklen wie z. B. Pyridin, Triazol, Isoxazol, Bipyridin, Phenanthrolin substituiert sind. Die photochromen Liganden können folgende Struktur aufweisen:

wobei X die Elemente bzw. Gruppen H, F, Cl, J, Br, OH, NO₂, C_nH_{2n+1} oder C_nH_{2n}-S und ε ein stark elektroaktiver Substituent E oder der Rest R sein kann. Für R werden eine ganze Reihe von Substituenten benannt. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind Festkörper und wirken sowohl auf Licht- als auch auf magnetische Änderungen mit starker Farbänderung. Anwendungen ergeben sich als optische Schalter bzw. als Informationsspeicher.



DE 100 39 903 A 1

Beschreibung

Was ist bekannt?

– Bis(thien-3-yl)perfluorocyclopenten ist als ein organisches Molekül mit photochromen Eigenschaften bekannt, bei dem eine reversible und vollständige Photoreaktion in Lösung und ebenfalls im Festkörper von 1,3,4 Hexatrien nach Cyclohexadien stattfindet. Die Verbindung besitzt ausgezeichnete photochrome Eigenschaften wie: Hoher Ermüdungswiderstand (10 Verfärbungs-/Entfärbungszyklen), hohe Stabilität der Isomeren ("open" und "closed" Formen) und eine sehr schnelle Ansprechzeit (1 ps) (M. Irie, K. Uchida, Bull.Chem.Soc. Jpn. 1998, 71, 985).

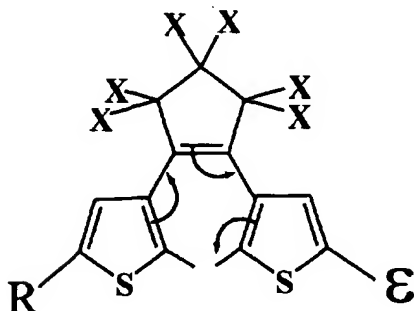
– 1,2-bis[6-(1-oxyl-3-oxide-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-2-yl)-2-methylbenzo[b]-tiophen-3-yl]hexafluorocyclopenten ist ein organisches Nitronyl-nitroxid Radikal, das zusätzlich zu seinen photochromen Eigenschaften eine Änderung der Größe der antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen Spinträgern für die "closed" und "open" Formen zeigt. (K. Matsuda, M. Irie, Chem. Lett., 2000, 16). Allerdings ist keine wesentliche Änderung der magnetischen Suszeptibilität bei Raumtemperatur zu beobachten.

Was ist neu?

[0001] Bei der gegenwärtigen Erfindung handelt es sich um neue Koordinationsverbindungen mit 4 bis 8 Elektronen in der d-Schale, die photochrome Liganden auf der Basis von bis(thien-3-yl)perfluorocyclopenten enthalten. Wir stellen hier insbesondere neue Eisen(II)-Verbindungen vor, die thermisch und optisch induzierten Spinübergang zeigen. Diese Materialien können also gleichzeitig eine Änderung ihres magnetischen (Suszeptibilität) und optischen Verhaltens (Reflektivität, Farbe) zeigen. Das besondere dabei ist, dass diese Eigenschaft bei Raumtemperatur vorliegt. Dieses Material gehört zu einer Klasse von Verbindungen, bei denen neben den oben genannten Eigenschaften ein thermischer Spinübergang meistens in Verbindung mit Thermochromismus (tritt dann auf, wenn die d-d Übergänge nicht von Metall-Ligand Ladungsübertragungsbanden überdeckt werden) erwartet wird. Die Farbe der Koordinationsverbindungen hängt von den elektronischen Eigenschaften der Liganden, insbesondere vom Vorhanden- oder Nichtvorhandensein von MLCT-Banden im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums.

[0002] Ausgehend von bis(thien-3-yl)perfluorocyclopenten haben wir photochrome Liganden hergestellt, die mit Stickstoff-Heterozyklen (Pyridin, Triazol, Tetrazol, Isoxazol, Bipyridin, Phenanthrolin, u. a.) substituiert sind. Diese Liganden können in zahlreichen Eisen(II)koordinationsverbindungen thermischen Spinübergang hervorrufen.

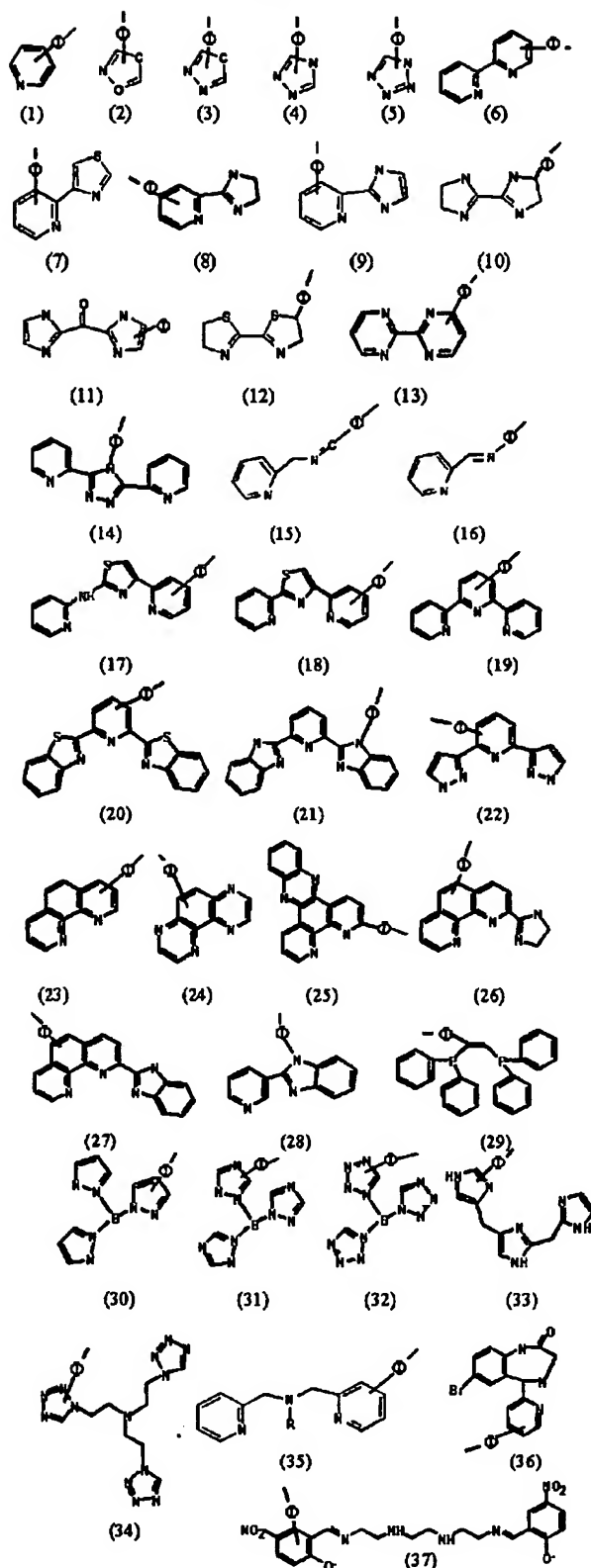
[0003] Die photochromen Liganden weisen folgende Struktur auf:



wobei X die Elemente bzw. Gruppen H, F, Cl, Br, J, OH, NO₂, C_nH_{2n+1} oder C_nH_{2n}-X und E ein stark elektroaktiver Substituent oder der Rest R sein kann.

[0004] Die erste Verbindungsklasse trägt in Position 3 und 6 der photochromen Verbindung denselben Stickstoff-Heterozyklus. Mit Eisen(II) entstehen polymere Koordinationsverbindungen.

[0005] Die zweite Verbindungsklasse enthält in Position 3 einen Stickstoff-Heterozyklus und in Position 6 einen stark elektroaktiven Substituenten (E). In diesem Fall werden mit Eisen(II) mononukleare Verbindungen erhalten, die in verschiedenen Lösungsmitteln löslich sind. Eine Liste von Substituenten R ist im folgenden aufgeführt. Es ist zu erwähnen, dass auch Kombinationen dieser Gruppen zu Spincrossoververhalten in den Eisen(II)-Komplexverbindungen führen können.



[0006] Liste von Substituenten R. Das Symbol Φ stellt eine chemische Gruppe dar, die im Liganden vorhanden sein kann.

[0007] Das photochrome System kann infolge einer photochromen Reaktion von 1,3,5-Hexatrien zu Cyclohexadien, d. h. zwischen einer nicht-planaren, farblosen, "open" Form (O) und einer planaren, stark gefärbten Form (C) reversibel "geschaltet" werden. In der letzten Form tritt ausgedehnte Konjugation auf.

[0008] Durch Bestrahlung des Eisen(II)-Komplexes mit Licht kann diese Reaktion auch im Festkörper stattfinden. Je-

doch ist der räumliche Anspruch bei Änderung der Geometrie der Koordinationssphäre (in den beiden Formen) verschieden; dies hat unmittelbaren Einfluss auf das Spinübergangsverhalten.

[0009] Die photochromen Liganden werden auf folgenden Wegen hergestellt: 2-Methyl 3-bromo 5-substituierte Thiophene werden mit n-BuLi in THF bei -80°C umgesetzt. Zu diesen Lithium Thiophenen wird ein halbes Äquivalent Perfluorocyclopenten bei -80°C hinzugefügt. Die Addition-Elimination-Reaktion ergeben die symmetrischen 1,2-Dithiophenylperfluorocyclopentene. Der Substituent in Position 5 kann die koordinierende Gruppe für Eisen(II) sein (Pyridin, Triazol, Tetrazol, u. a.) oder kann in andere Derivate umgewandelt werden (z. B. vom Formyl zum Imin des 4-Amino-
 5 triazols, u. a.).

[0010] Die umgekehrte Addition von Lithium-Thiophen an zwei Äquivalente Perfluorocyclopenten führt hauptsächlich zu monosubstituierten Perfluorocyclopenten, aus denen die dissymmetrischen Verbindungen (mit Substituenten R und ϵ) durch Additions-Eliminationsreaktion von 2-Methyl 3-lithio 5-substituierten Thiophenen erhalten werden.

Beispiele und Vorteile

15

BEISPIEL 1

Synthese

[0011] Der organische Ligand (L), 1,2-Bis[2'-methyl-5'-(pyrid-4"-yl)]perfluorocyclopenten wird gemäß der Vorschrift von S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, Chem. Eur. J 1995, 1, 275 erhalten.

[0012] Die Koordinationsverbindung $[\text{FeL}(\text{NCS})]$ erhält man durch Reaktion einer Lösung des Liganden L in trockenem Methanol mit einer methanolischen Lösung von Eisen(II)chlorid Tetrahydrat und Ammoniumthiocyanat. Der intensiv orange gefärbte Niederschlag wird sofort filtriert, mit kleinen Portionen Methanol gewaschen und über PO getrocknet. Alle Handhabungen sind im Dunkeln und in Argon-Athmosphäre durchzuführen.

25

BEISPIEL 2

Synthese

[0013] Dieser organische Ligand 1,2-Bis[5'-(2"-para-pyridin äthynyl)-2'-methylthien-3'-yl]perfluorocyclopenten wird in einer siebenstufigen Synthese aus 2-Methylthiophen erhalten: Die Bromierung von 2-Methylthiophen mit Brom in Essigsäure ergibt 2-Methyl 3,5-dibromothiophen (R. Lantz, A.B. Hörmfeldt, Chem. Scripta 1972, 2, 9). Die Dibromo-Verbindung wird anschließend mit n-BuLi in EtO bei -78°C lithiiert und mit MeSiCl behandelt, um 2-Methyl 3-bromo 5-trimethylsilyl thiophen (T. Saika, M. Irie, T. Shimidzu, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1994, 2123) zu erhalten. 1,2-bis[5'-(trimethylsilyl)-2'-methylthien-3'-yl]perfluorocyclopenten erhält man durch Zugabe von einem halben Äquivalent Perfluorocyclopenten zu 2-Methyl 3-lithio 5-trimethylsilyl thiophen in THF bei -78°C (T. Saika, M. Irie, T. Shimidzu, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1994, 2123). Die Trimethylsilyl-Gruppen werden quantitativ durch Jod mit Hilfe von ICl in Methylenchlorid ersetzt. Eine Reaktion – vom Typ Sonogashira – mit Trimethylsilylacetylen liefert 1,2-Bis[5'-(2"-trimethylsilyläthynyl)-2'-methylthien-3'-yl]perfluorocyclopenten; dieses Material wird mit einer Lösung von 5% NaHCO_3 desilyliert und anschließend in einer Sonogashira-Reaktion Pyridin mit 4-Bromopyridin eingeführt. (Im Hinblick auf die Sonogashira-Methode siehe z. B.: K. Sonogashira, Y. Tohba, N. Hagihara, Tetrahedron Letters 1975, 50, 4467)

40

Beschreibung der Handhabung (Manipulation)

[0014] Die Probe $[\text{FeL}(\text{NCS})]$ wird grünem Licht ($\approx 365 \text{ nm}$) einer UV Lampe mit geeigneten Filtern ausgesetzt. Man beobachtet eine Farbänderung von intensiv orange zu dunkelblau (Bestrahlung mit weißem Licht führt zum gleichen Ergebnis). Die Farbänderung wird bei Bestrahlung mit rotem Licht ($\approx 660 \text{ nm}$) rückgängig gemacht (blau nach orange).

[0015] Die magnetische Suszeptibilität wurde für beide Formen gemessen: Bei Raumtemperatur wird eine kräftige Änderung im Signal beobachtet und zwar von $\approx 2.3 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ für die "open" Form (orange) nach $\approx 4.4 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ für die "closed" Form (blau); ist hierbei die molare magnetische Suszeptibilität.

50

Vorteile

– Das Phänomen, die lichtinduzierte Schaltung zwischen "closed" und "open" Form, wird von einer gleichzeitigen Änderung von Farbe und magnetischer Suszeptibilität begleitet; dies erschließt die Nutzung auf dem Gebiet der Informationsspeicherung.

55

– Das Phänomen tritt bei Raumtemperatur auf und ist reversibel.

– Das Material ist bei Raumtemperatur stabil und zeigt keine Ermüdungserscheinung nach vielen Bestrahlungszyklen.

60

– Die Eigenschaften des photochromen Moleküls bleiben in der Koordinationsverbindung erhalten: sehr stabil, hoher Ermüdungswiderstand (10 Farbänderungszyklen) und sehr schnelle Schaltzeiten (1 ps).

– Die Verbindung ist in den üblichen Lösungsmitteln sehr gut löslich; sie ist dadurch gut geeignet, in optischen Medien verschiedenster Art, wie "bulk" und dünne Schichten eingebaut zu werden.

65

– Kooperative Effekte sind nicht erforderlich, d. h. der Prozess kann in einem einzigen Molekül erreicht werden. Eine hohe Informationsdichte kann gespeichert werden. Bei dem Volumen eines Moleküls von etwa 10^{-21} cm^3 liegt die theoretische Grenze für die Informationsdichte bei ungefähr $10^{21} \text{ bit cm}^{-3}$.

– Die Information kann mit Hilfe von optischen Methoden (z. B. Laser) oder magnetischen Sensoren geschrieben, gelesen und gelöscht werden.

– Die hier vorgestellte Erfindung bedeutet einen enormen Fortschritt im Hinblick auf die beiden in der Literatur beschriebenen Methoden, einen durch Licht induzierten Spinwechsel in Spincrossover-Verbindungen zu erreichen: zum einen das "Light Induced Excited Spin State Trapping (LIESST)", das bei tiefen Temperaturen erfolgt (Chem. Phys. Lett. 105 (1984)1) und zum anderen der "Ligand Driven Light Induced Spin Change (LD-LISC; EP 570292 1993), der in "soft liquid" oder polymeren Medien, aber nicht im Festkörper stattfindet. Die Verbindungen im letzteren Fall nutzen eine cis-trans Isomerisierung von 1,2-Diaryläthylen, das einen sehr geringen photochromen Effekt zeigt und zu einer unvollständigen Photokonversion führt. In unserem Fall findet der Effekt im Festkörper statt und zeigt sich durch eine kräftige Änderung der Farbe und der magnetischen Suszeptibilität des Materials.

Anwendungen

- Entwicklung von lichtempfindlichen logischen Schaltkreisen
- opto-magnetische Speicherung und Aufnahme (magnetische Abbildung von optischen Objekten)
- Speicherung von binären Informationen (Computerspeicher) Flexible Speichermedien
- organische elektrische Kreisläufe mit "distributed" Parametern
- Möglichkeit holographische Informationen zu speichern

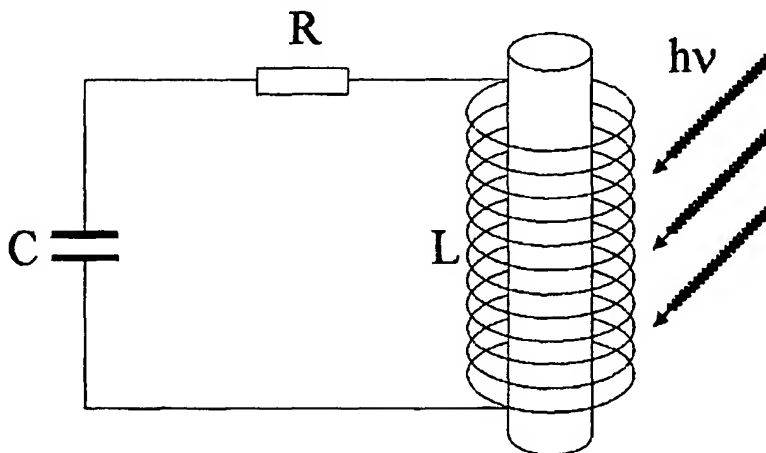
[0016] Das unten skizzierte Schema zeigt einen lichtempfindlichen Schaltkreis, der die Verbindung der hier vorgestellten Erfindung benutzt. Der Schwingkreis besteht aus einer Induktion L, der Kapazität C und dem Widerstand R. Der Kern der Resonanzspule enthält die Verbindung der Erfindung. Wird der Spulenkern mit Licht bestrahlt, erfolgt eine Änderung der Suszeptibilität damit einher geht eine Änderung der Resonanzfrequenz

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{LC}},$$

und der Impedanz

$$Z = \sqrt{R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)^2}$$

bei einer Frequenz des Kreises. Solch eine Einheit kann als Grundelement für Speichereinheiten oder Lichtsensoren eingesetzt werden. Prinzipiell können alle Teile einer solchen Einheit auf der molekularen Ebene verwirklicht werden.



[0017] Die Synergie bei Spinübergängen wird Thema zukünftiger Forschung sein.

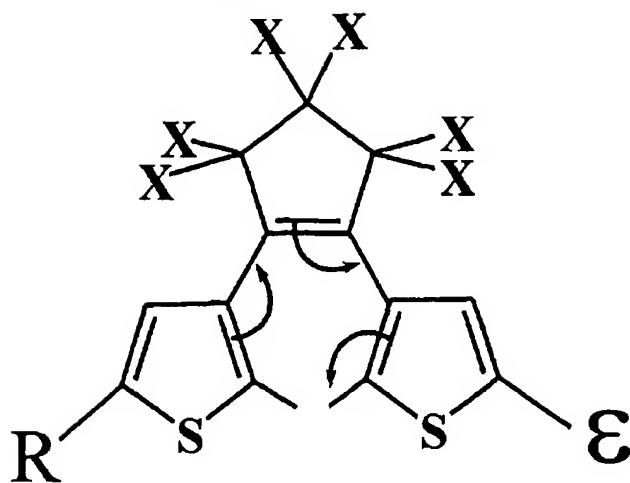
Patentansprüche

1. Koordinationsverbindungen mit photochromen Liganden auf der Basis von bis(thien-3-yl)perfluorocyclopenten, **gekennzeichnet dadurch**, dass diese Übergangsmetalle mit 4 bis 8 Valenzelektronen in der d-Schale besitzen und die photochromen Ligaanden mit Stickstoff-Heterozyklen wie z. B. Pyridin, Triazol, Isoxazol, Bipyridin, Phenanthrolin substituiert sind.
2. Koordinationsverbindungen nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass die photochromen Liganden folgende Struktur aufweisen können:

5

10

15



20

wobei X die Elemente bzw. Gruppen H, F, Cl, J, Br, OH, NO₂, C_nH_{2n+1} oder C_nH_{2n}-X und ε ein stark elektroaktiver Substituent E oder der Rest R sein kann, wobei R einer der nachfolgenden Substituenten bzw. Kombinationen derselben

25

30

35

40

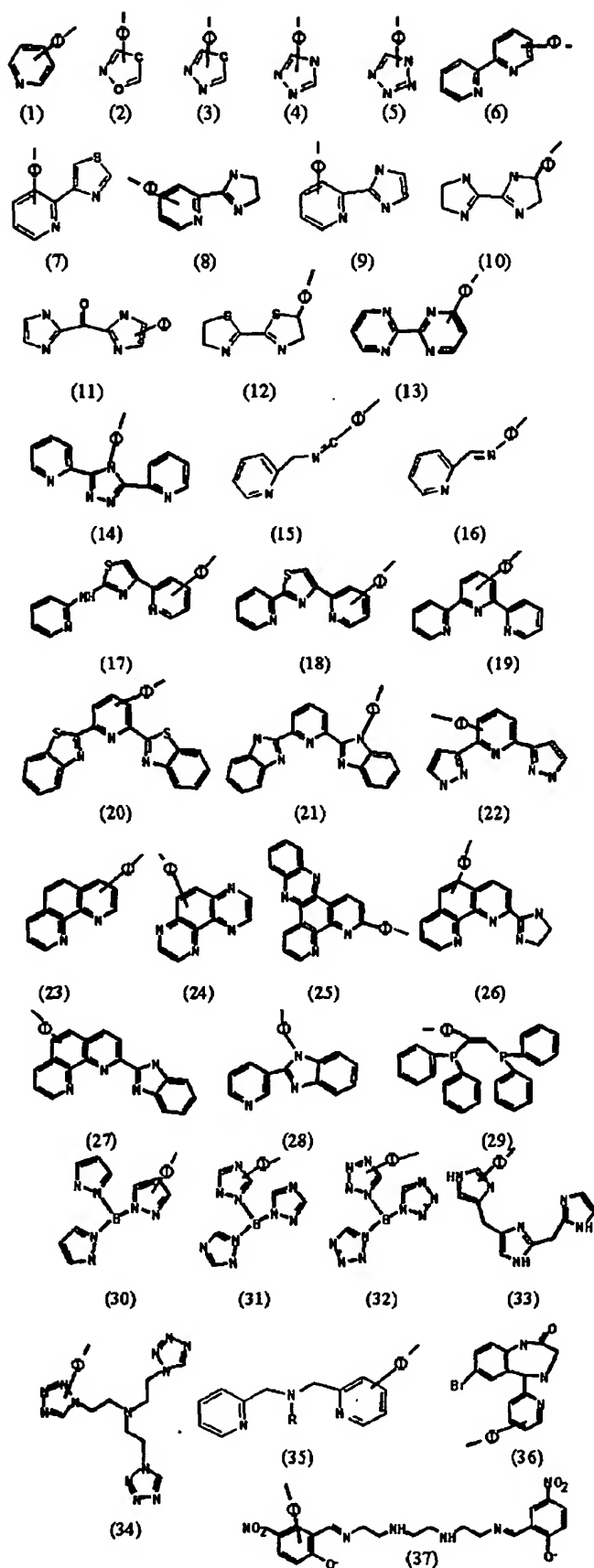
45

50

55

60

65



sein können und Φ eine chemische Gruppe darstellt, die im Liganden selbst vorhanden sein kann.

3. Herstellungsverfahren der photochromen Liganden nach den Ansprüchen 1 bis 2, gekennzeichnet nach folgenden Verfahrensschritten:

- Umsetzung von 2-Methyl-3-bromo-5-substituierten Thiophenen mit n-BuLi in THF bei minus 80°C
- Zusatz von einem halben Äquivalent Perfluorocyclopenten zu diesen Lithium Thiophenen bei minus 80°C

- Die Addition-Elimination-Reaktion ergeben die 1,2-Dithiophenylperfluorocyclopentene

4. Anwendung der Koordinationsverbindungen nach Ansprüchen 1-3 als licht- oder magnetinduzierter reversibler Schalter und/oder Informationsspeicher bei Raumtemperatur in Form von Molekülen oder Festkörpern als bulk oder dünnen Schichten.

5. Material aus einer der Koordinationsverbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, dass es löslich und sehr stabil ist, einen hohen Ermüdungswiderstand ($> 10^4$ Zyklen) und sehr schnelle Schaltzeiten von ca. 1 ps besitzt sowie eine Informationsdichte von ca. 10^{21} bit bei einem Volumen eines Moleküls von 10^{-21} cm³ gespeichert werden kann sowie unter Licht- und/oder Magnetinduktion eine starke Farbänderung aufweist.